

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-528658

(P2002-528658A)

(43) 公表日 平成14年9月3日 (2002.9.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
D 2 1 H 21/16		D 2 1 H 21/16	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		D 2 1 H 17/15	4 L 0 5 5
D 2 1 H 17/15		17/17	
17/17		17/26	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-578516(P2000-578516)  
(86) (22) 出願日 平成11年10月26日 (1999.10.26)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年4月27日 (2001.4.27)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 5 0 3 3  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 2 4 9 6 6  
(87) 国際公開日 平成12年5月4日 (2000.5.4)  
(31) 優先権主張番号 0 9 / 1 8 4 , 4 5 8  
(32) 優先日 平成10年10月28日 (1998.10.28)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド  
HERCULES INCORPORATED  
アメリカ合衆国デラウェア州19894-0001,  
ウィルミントン, ノース・マーケット・ス  
トリート 1313 ハーキュリーズ・プラザ  
(72) 発明者 ヴァーネル, ダニエル・フェリクス  
アメリカ合衆国デラウェア州19808, ウィ  
ルミントン, パーデル・ドライブ 1103  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散物を製造するための組成物及び方法、並びに該分散物の使用方法

(57) 【要約】

紙サイズ剤を含む分散物を安定化するために有用な組成物及び方法が提供される。この分散物は、約20000未満の粘度平均分子量を有する疎水変性された水溶性ポリマーを含む。サイズ剤及び紙を処理するための他の薬剤を含む分散物が本発明の方法に従い製造できる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 紙サイズ剤、及び約 2 0 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する少なくとも 1 種の疎水変性された水溶性ポリマーを含む紙サイズ組成物。

【請求項 2】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 1 0 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 5 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 2 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 3 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 3 0 0 0 0 ～約 5 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】 疎水変性された水溶性ポリマーが疎水変性セルロースエーテルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】 セルロースエーテルが実質的に非イオン性である、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】 セルロースエーテルが、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシエチルセルロースより成る群から選択される、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 1 0】 セルロースエーテルがヒドロキシエチルセルロースである、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 1 1】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 8 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 2】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 0 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 2 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 4 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 5】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 5 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 6】 水溶性ポリマーの疎水変性が 1 5 又は 1 6 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 7】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 4 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 8】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 2 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 9】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 0 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 0】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 1 8 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 1】 セルロースエーテルが少なくとも約 2 . 0 の置換度を有する、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 2 2】 セルロースエーテルが少なくとも約 3 . 0 の置換度を有する、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 2 3】 セルロースエーテルが少なくとも約 3 . 5 ～約 3 . 6 の置換度を有する、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 2 4】 組成物が実質的に均一な分散物の形態である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 5】 サイズ剤が反応性サイズ剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 6】 反応性サイズ剤が、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸無水物、アルケニルケテンダイマー及びケテンマルチマーより成る群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 7】 サイズ剤が液体である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 8】 反応性サイズ剤がアルケニルケテンダイマーを含む、請求

項 2 3 に記載の組成物。

【請求項 2 9】 サイズ剤が非反応性サイズ剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 0】 少なくとも 1 種の反応性サイズ剤及び少なくとも 1 種の非反応性サイズ剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 1】 サイズ剤が、ポリマーエマルジョンサイズ剤及びロジンサイズ剤より成る群から選択される、請求項 2 9 に記載の組成物。

【請求項 3 2】 さらに塩を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 3】 塩が、カルシウム、マグネシウム及びバリウムの各ハロゲン化物より成る群から選択される、請求項 3 2 に記載の組成物。

【請求項 3 4】 塩が、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムより成る群から選択される、請求項 3 3 に記載の組成物。

【請求項 3 5】 サイズプレスにおいてまたはその近傍で紙に請求項 1 に記載の組成物を添加することを含む、紙を処理する方法。

【請求項 3 6】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 1 0 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 5 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】 疎水変性された水溶性ポリマーが少なくとも約 2 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】 疎水変性された水溶性ポリマーが少なくとも約 3 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 0】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 3 0 0 0 0 ~ 約 5 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 1】 疎水変性された水溶性ポリマーが疎水変性セルロースエーテルである、請求項 3 5 に記載の組成物。

【請求項 4 2】 疎水変性セルロースエーテルが実質的に非イオン性である、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】 セルロースエーテルが、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシエチルセルロースより成る群から選択される、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 4】 セルロースエーテルがヒドロキシエチルセルロースである、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 5】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 8 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 6】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 0 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 7】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 2 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 8】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 4 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 9】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 5 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 5 0】 水溶性ポリマーの疎水変性が 1 5 又は 1 6 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 5 1】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 4 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 5 2】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 2 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 5 3】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 0 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 5 4】 水溶性ポリマーの疎水変性が約 1 8 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 5 5】 セルロースエーテルが少なくとも約 2. 0 の置換度を有する、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 5 6】 セルロースエーテルが少なくとも約 3. 0 の置換度を有す

る、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 5 7】 セルロースエーテルが少なくとも約 3. 5 ～約 3. 6 の置換度を有する、請求項 4 1 に記載の方法。

【請求項 5 8】 請求項 1 に記載の組成物を含む紙。

【請求項 5 9】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 1 0 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 6 0】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 5 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 6 1】 疎水変性された水溶性ポリマーが少なくとも約 2 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 6 2】 疎水変性された水溶性ポリマーが少なくとも約 3 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 6 3】 疎水変性された水溶性ポリマーが約 3 0 0 0 0 ～約 5 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する、請求項 6 2 に記載の紙。

【請求項 6 4】 疎水変性された水溶性ポリマーが疎水変性セルロースエーテルである、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 6 5】 セルロースエーテルが実質的に非イオン性である、請求項 6 4 に記載の紙。

【請求項 6 6】 セルロースエーテルが、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシエチルセルロースより成る群から選択される、請求項 6 4 に記載の紙。

【請求項 6 7】 セルロースエーテルがヒドロキシエチルセルロースである、請求項 6 6 に記載の紙。

【請求項 6 8】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 8 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 6 9】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 0 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む、請求項 5 8 に記載の紙。

【請求項 7 0】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約 1 2 の炭素原子

の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項71】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約14の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項72】 水溶性ポリマーの疎水変性が少なくとも約15の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項73】 水溶性ポリマーの疎水変性が15又は16の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項74】 水溶性ポリマーの疎水変性が約24以下の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項75】 水溶性ポリマーの疎水変性が約22以下の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項76】 水溶性ポリマーの疎水変性が約20以下の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項77】 水溶性ポリマーの疎水変性が約18以下の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項78】 セルロースエーテルが少なくとも約2.0の置換度を有する、請求項64に記載の紙。

【請求項79】 セルロースエーテルが少なくとも約3.0の置換度を有する、請求項64に記載の紙。

【請求項80】 セルロースエーテルが約3.5～約3.6の置換度を有する、請求項64に記載の紙。

【請求項81】 サイズ剤が反応性サイズ剤を含む、請求項58に記載の紙。

【請求項82】 反応性サイズ剤が、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸無水物、アルケニルケテンダイマー及びアルケニルケテンマルチマーより成る群から選択される、請求項58に記載の紙。

【請求項83】 反応性サイズ剤がアルケニルケテンダイマーを含む、請求項81に記載の紙。

【請求項84】 サイズ剤が液体である、請求項58に記載の紙。

【請求項 8 5】 サイズ剤が非反応性サイズ剤を含む、請求項 5 8 に記載の組成物。

【請求項 8 6】 サイズ剤がポリマーエマルジョンサイズ剤及びロジンサイズ剤より成る群から選択される、請求項 8 5 に記載の紙。

【請求項 8 7】 少なくとも 1 種の反応性サイズ剤及び少なくとも 1 種の非反応性サイズ剤を含む、請求項 1 に記載の紙。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の背景

本発明は、分散物を製造するための組成物及び方法に関する。

## 【0002】

インクジェット印刷のような新しい印刷方法は、特定の性質を有すると共にリプログラフィーコピー、レーザー印刷、インクジェット印刷等のような多目的のために有用である紙に対する要求に通ずる。それぞれのタイプの用途のために特殊紙が開発されているが、実際には、それらの全ての用途に適した多目的紙が望ましい。特に、インクジェット印刷は、インクと紙の両方が湿潤印刷による受容できる画像及びインキの受容できる迅速乾燥を与えるように機能することを要求する。サイズ剤を含む添加剤及び薬剤が、インクジェット印刷のような用途のために必要な性質のいくつかを紙に付与するために通常使用される。

## 【0003】

紙は、主として水またはインクの過剰の浸透、ウィッキングまたは広がり防止するために、サイズ剤を使用して製造または表面処理される。多くの異なったタイプの非反応性及び反応性サイズ剤が製紙産業において周知である。

## 【0004】

紙のためのサイズ剤はしばしば水性分散物として与えられる。そのような分散物は1種以上のサイズ剤、1種以上の塩及び1種以上の加工助剤を含むことができる。

## 【0005】

使用または短期間の貯蔵の間、サイズ剤及び塩を含む分散物は層をなし、平均濃度より高い濃度を有するサイズ剤を含む上層及び平均濃度より高い濃度を有する塩を含む下層を生じ得る。このことは、実質的に均一な分散物を維持するために頻繁または連続的な攪拌が要求され得るので、かなりの不利点である。

## 【0006】

液体のロジンサイズ剤の層化は、米国特許第2873203号において提示され、この開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。この開示さ

れた、層化を禁止する方法は、ロジンサイズ剤への少量（例えばサイズ剤中の全固体重量を基準として約5%以下）の塩化ナトリウムの添加を含む。しかし、このデータは、層化が5%以下の塩化ナトリウムの添加によって2日間除去できるが、さらに塩化ナトリウムを添加すると、層化が防止できる期間が延長されずに塩化ナトリウムの析出を生じ得ることを示す。

#### 【0007】

本発明は、組成物、並びに使用及び貯蔵の間、実質的に均一なままであることができる分散物を形成するための方法を与える。この組成物及び方法は、紙のためのサイズ剤のような物質の分散物において有用である。

#### 【0008】

##### 発明の概要

本発明の一面は、紙サイズ剤、及び約200000以下の粘度平均分子量を有する少なくとも1種の疎水変性された水溶性ポリマーを含む組成物である。好ましい態様において、疎水変性された水溶性ポリマーは約100000以下、さらに好ましくは約50000以下の粘度平均分子量を有する。また、好ましくは疎水変性された水溶性ポリマーは約20000以下、さらに好ましくは約30000以下の粘度平均分子量を有する。ある種の高度に好ましい態様において、疎水変性された水溶性ポリマーは約30000～約50000の粘度平均分子量を有する。

#### 【0009】

本発明の一態様において、疎水変性された水溶性ポリマーは疎水変性セルロースエーテルである。好ましい態様において、セルロースエーテルは実質的に非イオン性である。好ましいセルロースエーテルは、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシエチルセルロースを含む。

#### 【0010】

疎水変性は、本発明の組成物中の水溶性ポリマーに、例えば側鎖の形態で付与できる。好ましくは、水溶性ポリマーの疎水変性は少なくとも約8の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基、さらに好ましくは少なくとも約10の炭素原子

の少なくとも1つのアルキル側基、さらに好ましくは少なくとも約12の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む。ある高度に好ましい態様において、水溶性ポリマーの疎水変性は少なくとも約14、15または16の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む。水溶性ポリマーの疎水変性が約24以下、さらに好ましくは約22以下、さらに好ましくは約20以下、そしてさらに好ましくは約18以下の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含むことが一般に好ましい。

#### 【0011】

本発明の組成物のいくつかの態様において、疎水変性水溶性ポリマーは少なくとも約2.0の置換度を有するセルロースエーテルである。好ましい態様において、セルロースエーテルは少なくとも約3.0の置換度を有する。ある高度に好ましい態様において、セルロースエーテルは少なくとも約3.5～約3.6の置換度を有する。

#### 【0012】

本発明に従う有用なサイズ剤は、反応性サイズ剤及び非反応性サイズ剤を含む。好ましい反応性サイズ剤は、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸無水物、アルケニルケテンダイマー及びアルキルケテンマルチマー若しくはアルケニルケテンマルチマーを含む。好ましい態様において反応性サイズ剤は室温で液体であり、高度に好ましい態様において、反応性サイズ剤はアルケニルケテンダイマーである。好ましい反応性サイズ剤は、例えば、ポリマーエマルジョンサイズ剤及びロジンサイズ剤である。

#### 【0013】

本発明の他の面は、紙サイズ剤、及び約200000以下の粘度平均分子量を有する少なくとも1種の疎水変性された水溶性ポリマーを含む、実質的に均一な分散物である。サイズ剤は、例えば反応性サイズ剤または非反応性サイズ剤またはこれらの混合物である。本発明に従い、好ましい反応性サイズ剤は、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸無水物、アルケニルケテンダイマー及びアルキル若しくはアルケニルケテンマルチマーを含む。好ましい態様において、反応性サイズ剤は室温において液体であり、高度に好ましい態様において、反応性

サイズ剤はアルケニルケテンダイマーである。好ましい反応性サイズ剤は、例えば、ポリマーエマルジョンサイズ剤及びロジンサイズ剤である。

【0014】

本発明のさらなる面は、紙サイズ剤、疎水変性水溶性ポリマー、及び塩を含む分散物である。例示の塩はカルシウム、マグネシウム及びバリウムのハロゲン化物を含む。好ましい態様において、塩は塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムより成る群から選択される1種以上を含む。

【0015】

本発明の他の面は、サイズプレスにおいてまたはその近傍で、紙サイズ剤と疎水変性された水溶性ポリマーとを含む組成物を紙に添加することを含む、紙を処理する方法である。好ましい態様において、該組成物はまた、塩を含む。好ましい塩は、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムを含む。本発明に従って紙を処理するために、疎水変性された水溶性ポリマーは好ましくは約100000以下、さらに好ましくは約50000以下の粘度平均分子量を有する。また好ましくは疎水変性された水溶性ポリマーの粘度平均分子量は少なくとも約20000、さらに好ましくは少なくとも約30000である。ある高度に好ましい態様において、疎水変性された水溶性ポリマーが約30000～約50000の粘度平均分子量を有する。

【0016】

本発明に従う、紙を処理するための好ましい態様において、水溶性ポリマーはセルロースエーテルである。好ましくは、セルロースエーテルは、少なくとも約2.0、さらに好ましくは少なくとも約3.0の置換度を有する。ある高度に好ましい態様において、セルロースエーテルは約3.5～約3.6の置換度を有する。また好ましくは、疎水性変性セルロースエーテルは実質的に非イオン性である。好ましい実質的に非イオン性で疎水変性された水溶性ポリマーは、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシエチルセルロースを含

む。

【 0 0 1 7 】

好ましい態様において、本発明に従って紙を処理するために、疎水変性は、少なくとも約 8 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基がポリマー中に存在することによって水溶性ポリマーに付与される。好ましくは、水溶性ポリマーは、少なくとも約 1 0 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基、さらに好ましくは少なくとも約 1 2 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基、さらに好ましくは少なくとも約 1 4 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む。ある高度に好ましい態様において、水溶性ポリマーの疎水変性は少なくとも約 1 5 または 1 6 の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含む。しかし、水溶性ポリマーの疎水変性が約 2 4 以下、さらに好ましくは約 2 2 以下、さらに好ましくは約 2 0 以下、そしてさらに好ましくは約 1 8 以下の炭素原子の少なくとも 1 つのアルキル側基を含むことが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の他の面は、疎水変性水溶性ポリマー及び紙サイズ剤を含む紙である。好ましくは、疎水変性された水溶性ポリマーは好ましくは約 1 0 0 0 0 0 以下、さらに好ましくは約 5 0 0 0 0 以下の粘度平均分子量を有する。また好ましくは疎水変性された水溶性ポリマーの粘度平均分子量は少なくとも約 2 0 0 0 0 、さらに好ましくは少なくとも約 3 0 0 0 0 である。ある高度に好ましい態様において、疎水変性された水溶性ポリマーが約 3 0 0 0 0 ～約 5 0 0 0 0 の粘度平均分子量を有する。

【 0 0 1 9 】

好ましくは、本発明に従う紙において、疎水変性水溶性ポリマーは疎水変性セルロースエーテルであり、さらに好ましくはセルロースエーテルは実質的に非イオン性である。好ましいセルロースエーテルは、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びエチルヒドロキシエチルセルロースを含む。

【 0 0 2 0 】

紙における好ましい態様において、疎水変性は、少なくとも約 8 の炭素原子の

少なくとも1つのアルキル側基がポリマー中に存在することによって水溶性ポリマーに付与される。好ましくは、水溶性ポリマーは、少なくとも約10の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基、さらに好ましくは少なくとも約12の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基、さらに好ましくは少なくとも約14の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む。ある高度に好ましい態様において、水溶性ポリマーの疎水変性は少なくとも約15または16の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含む。しかし、水溶性ポリマーの疎水変性が約24以下、さらに好ましくは約22以下、さらに好ましくは約20以下、そしてさらに好ましくは約18以下の炭素原子の少なくとも1つのアルキル側基を含むことが好ましい。

#### 【0021】

本発明のこれらの、及び他の面は以下の開示及び特許請求の範囲に照らして本技術の当業者に明らかである。

#### 発明の詳細な説明

驚くべきことに、分散物の均一性及び貯蔵安定性が、特別の特性を有する1種以上のポリマー材料を分散物中に組み込むことによって付与できることが発見された。

#### 【0022】

本発明に従う分散物の改善は、分散物の実質的均一性を維持することを含む。用語「実質的に均一」とは、本明細書中に使用するときには、組成物の容量全体の成分の分布の検出し得る変動が最小または無いことを意味する。例えば、実質的に均一な分散物は、分散物の容量全体においてその成分の濃度について最小の変動を有する。好ましくは、実質的に均一な組成物は分散物全体について各成分の濃度における約5%未満の変動を有し、視覚的検査で変動は検出されない。従って、例えば、ある好ましい態様において、実質的に均一な分散物中の特別の成分の濃度は、組成物の全容量内の異なる位置において約10.0～約10.5%変化し得、そのような変動は視覚検査では検出できない。

#### 【0023】

本発明の組成物及び方法はまた、分散物の貯蔵安定性を改善できる。分散物の

貯蔵安定性の改善は、本開示の目的のために、分散物が実質的に均一でありつづける貯蔵及び／または使用時間を増すことを含む。分散物の安定性の改善はまた、実質的に層化が視覚的に観察されない貯蔵及び／または使用時間を増すことを含む。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の組成物及び方法はまた、紙への施用前にいくらかの期間典型的に貯蔵される紙のための予備混合された添加剤の均一性を改善及び増すために特に有用である。従って、本発明の組成物及び方法は特に、サイズ剤の分散物に適切である。本発明の組成物は顔料、脱泡剤、光学的増白剤及び紙を処理するために有用な他の添加剤をも含むことができる。

#### 【 0 0 2 5 】

「改善された貯蔵安定性」とはここで使用するときには、貯蔵または使用中の分散物の層化が、遅延し、減じられ、または消去されることを意味する。従って、改善された貯蔵安定性は、貯蔵中に分散物内の層化の開始までに経過した時間を測定することによって決定できる。本発明の組成物及び方法の使用によって、少なくとも約7日間、好ましくは少なくとも約14日間、さらに好ましくは少なくとも約21日間、そしてさらに好ましくは少なくとも約28日間の貯蔵の後、実質的に層化が視覚的検査によって分散物中に検出されないことが期待される。分散物中の視覚的に観察し得る層化の非存在は、典型的には、少なくとも約25℃、好ましくは少なくとも約28℃、さらに好ましくは少なくとも約30℃、そしてさらに好ましくは少なくとも約32℃のような周囲温度で、前述の期間維持される。

#### 【 0 0 2 6 】

層化の開始が観察されない期間は一般に、疎水変性されたポリマーの濃度が増すと共に増加する。疎水変性ポリマーの上限は、分散物のある性質へのポリマーの影響、及び意図される用途のためのそれぞれの性質の重要性によって、部分的に決定される。ポリマーによって影響される具体的な性質は粘度及び疎水性を含む。粘度は分散物の取り扱いに有意の影響を有し得る。一般的な手引きとして、ポリマーの実際的な上限には典型的には、疎水変性ポリマーが分散物の固体顔料

の約10重量%を形成するときに達する。例えば、ポリマーの量は、固体の全重量を基準として約1～約10%、さらに典型的には約1～約5%であり得る。分散物の全重量の百分率として、疎水変性ポリマーの量は好ましくは少なくとも約0.2%、さらに好ましくは少なくとも約0.4%、さらに好ましくは少なくとも約0.5%である。疎水変性ポリマーの量は好ましくは約3%以下、さらに好ましくは約2%以下、そしてさらに好ましくは約1.5%以下である。疎水変性ポリマーの実際の上限は、その意図される用途のための分散物の粘度の受容できる上限によって部分的に決定される。ポリマー含量の実際的な上限に影響する他の因子は、紙の印字特性のような特別の末端用途のために望ましい性質へのポリマー含量の増加の影響を含む。

#### 【0027】

本発明の組成物及び方法における使用のためにそのポリマーを適切にする特性を有する特定のポリマーは「結合 (associative) 増粘剤」として、本技術における当業者に既知である。結合増粘剤は一般に、親水性の主鎖と、側鎖として一般に存在する疎水性部分とを有する。疎水性部分は主鎖にそって局在または分散していることができる。疎水性部分の例は、ドデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシルのような長鎖アルキル基、並びにオクチルフェニル及びノニルフェニルのようなアルキルアリール基である。結合増粘剤の例は米国特許第5425806号に開示され、この開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。結合増粘剤はそれらを本発明に組成物及び方法において有用にする物性を有するが、この開示の見地から、本発明に従って、改善された均一性及び／または安定性を与えるポリマーが分散物の粘度性質に影響することを要求されないことを当業者は認識するだろう。

#### 【0028】

本発明の方法及び組成物において有用なポリマーは、疎水変性された水溶性または水分散性ポリマーである。例示として、本発明の組成物及び方法において有用なポリマーは、疎水変性ポリアクリレート、疎水変性ポリウレタン、疎水変性ポリエーテル、疎水変性アルカリ可溶エマルジョン、非イオンセルロースエーテルを含む疎水変性セルロースポリマー、ポリエーテルポリオール、及び疎水変性



ポリアクリルアミドを含む。

【 0 0 2 9 】

水溶性ポリマーの疎水変性は、ポリマー上の疎水部分の存在によって付与できる。疎水部分は好ましくは、ポリマーの主鎖上のアルキル側鎖として存在するアルキル基である。好ましいアルキル側基は少なくとも約 8（ここでは C<sub>8</sub> アルキル基と呼ぶ）の炭化水素鎖を有するアルキル基である。さらに好ましいものは、少なくとも約 12 の炭素原子を鎖中に有するアルキル基であり、さらに好ましいものは少なくとも約 14 の炭素原子を鎖中に有するアルキル基である。好ましくはアルキル基は約 24 以下、さらに好ましくは約 20 以下、さらに好ましくは約 18 以下の炭素原子を有する。C<sub>15</sub> 及び C<sub>16</sub> アルキル基が特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

疎水部分は、ポリマー内に、ポリマーの全重量を基準として、約 1～2 重量%、さらに好ましくは約 1.3～1.8 重量%、さらに好ましくは約 1.4～1.7 重量%、さらに好ましくは約 1.5～1.6 重量%で存在する。疎水部分が C<sub>16</sub> アルキル基であるときは、ポリマーの全重量を基準として約 1.6 重量%のアルキル基が高度に好ましい。好ましくは、そのような疎水変性の後、疎水変性ポリマーが少なくとも約 1 重量%の水可溶性である。

【 0 0 3 1 】

適切なポリマーは、米国特許第 4 2 2 8 2 7 7 号に記述されるもののような、疎水変性セルロースエーテルを含み、この開示はここに参照によって組み込まれる。好ましい疎水変性ポリマーは、実質的に非イオン性であるセルロースエーテルである。セルロースエーテルに関してここで使用される「非イオン性」とは、たとえポリマー中に 1 以上のイオン基が存在するとしても、ポリマー繰り返し単位内に正味のイオン電荷が存在しないことをいう。セルロースエーテルのイオン特性は、セルロースの無水グルコース環上の置換基の性質に部分的に由来する。実質的に非イオン特性をセルロースポリマーに付与する非イオン置換基は、例えば、メチル、エチル、ヒドロキシエチル及びヒドロキシプロピルのようなアルキル基を含む。本発明における使用のためのセルロースエーテルが少なくとも 2.0、さらに好ましくは少なくとも 3.0 の非イオン置換度、及びポリマーの水へ

の溶解度が少なくとも約1%である置換度上限を有することが好ましい。置換度とは、無水グルコース環上の置換部位の数をいう。そのような非イオン置換は好ましくは、メチル、ヒドロキシエチル、及びヒドロキシプロピルから選択される基の形態である。好ましくは、ヒドロキシエチルのような非イオン置換度は、約3.5～3.6である。疎水変性メチルセルロース、疎水変性ヒドロキシプロピルセルロース、疎水変性ヒドロキシプロピルメチルセルロース、疎水変性ヒドロキシエチルセルロース、及び疎水変性エチルヒドロキシエチルセルロースのような疎水変性ヒドロキシアルキルセルロースポリマー、及び米国特許第4228277号に開示される他のものが高度に好ましく、疎水変性ヒドロキシエチルセルロースが特に好ましい。

#### 【0032】

好ましくは、本発明において使用するための疎水変性水溶性ポリマーは約20000以下、さらに好ましくは約100000以下、さらに好ましくは約50000以下の粘度平均分子量を有する。疎水変性水溶性ポリマーは好ましくは約20000以下、さらに好ましくは約30000以下の粘度平均分子量を有する。ある高度に好ましい態様において、疎水変性水溶性ポリマーは約30000～50000の粘度平均分子量を有する。

#### 【0033】

層化の減少または層化の開始における遅延によって示される、本発明に従って調製される分散物における、均一性において望ましい改善を達成するために必要なポリマーの品質は、部分的には分散物の組成によって決定される。典型的には、約30%の固体を含む分散物中（このうち約12%固体がサイズ剤によるものであり、約18%が塩による）で、分散物中の疎水変性ポリマーの量は少なくとも約0.3重量%である。好ましくは、ポリマーの量は少なくとも約0.5重量%、さらに好ましくは少なくとも約0.7重量%である。さらに好ましくは、ポリマーの量は約2.0重量%以下、さらに好ましくは約1.5重量%以下、さらに好ましくは約1.3重量%以下である。ある高度に好ましい態様において、ポリマーの量は約0.7～約1.3重量%である。

#### 【0034】

本発明の方法は、広い種々の材料の水性媒質中の分散物を形成するために有用である。本発明の方法は特に、セルロース繊維を処理することにおいて有用な薬剤の分散物を形成する際に有用である。そのような薬剤は、織物、カーペット繊維及び紙を処理する際に有用なものを含む。ここで使用するときには「紙」とは、主としてセルロース繊維から成る繊維材料のシートまたはウェブを含む。そのようなシートまたはウェブは、比較的薄くても、厚紙、板紙のようなより厚いものでよい。紙を製造する材料であるセルロース繊維は、軟木、硬木、わら、パピラス、亜麻、ジュート、その他を含む種々の原料からつくることができる。合成繊維も存在できるが、本発明の目的のためには、分散された薬剤で処理されるべき紙は好ましくは非合成セルロース繊維から実質的に全体としてつくられる。

#### 【 0 0 3 5 】

特に、本発明の方法及び組成物は、サイズ剤を含む分散物のために有用である。本発明に従い使用するための、サイズ剤を含む分散物は好ましくは少なくとも約5%の1種以上、さらに好ましくは少なくとも約8%、さらに好ましくは少なくとも約10%のサイズ剤を含む。サイズ剤の最大量は好ましくは約20%以下、さらに好ましくは約15%以下である。本開示中で百分率で示された全ての質量は、場合により溶液、混合物、組成物または紙の全重量を基準とする。

#### 【 0 0 3 6 】

異なるタイプのサイズ剤が、紙のために使用することができ、紙がえられる条件によって部分的に決定される。紙を処理するために使用される組成物は、分散されたロジンサイズ剤を含む非反応性サイズ剤、反応性サイズ剤、及びサイズ剤の組合せ若しくは混合物を含むことができる。アルカリのpH下で実施される製紙については、アルキルケテンダイマー（AKD）系のサイズ剤、アルケニルコハク酸無水物（ASA）、及びアルケニルケテンダイマー若しくはマルチマー系のサイズ剤が好ましい。適切な反応性及び非反応性サイズ剤は、本技術の当業者に既知であり、そして米国特許第09/126643号に開示され、この開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。

#### 【 0 0 3 7 】

非反応性サイズ剤の例は、ニュージャージー州マウントオリーブのBASF Corpo

rationからのBASOPLAST<sup>(R)</sup> 335D非反応性ポリマー表面サイズエマルジョン、ペンシルバニア州TrexlerstownのAir Products and Chemicals, Inc. からの、酢酸ビニルとブチルアクリレートのコポリマーのエマルジョンであるFLEXBOND<sup>(R)</sup> 325、及びハーキュリーズ・インコーポレーテッド（デラウエア州ウイルミントン）からのPENTAPRINT<sup>(R)</sup> 非反応性サイズ剤を含む。

#### 【0038】

反応性サイズ剤は、アルケニルケテンダイマー及びマルチマーのような、室温で液体であるケテンダイマー及びマルチマーを含む。反応性サイズ剤は、紙中のセルロース繊維に共有結合することができる反応性官能基と、繊維から離れて配列する傾向がある疎水性の尾部（繊維に水をはじく性質を付与する）とを有する。本発明の組成物及び方法において、反応性サイズ剤は好ましくは液体の形態であり、すなわち本発明の組成物は分散物中の液体の反応性サイズ剤を含む。

#### 【0039】

ケテンダイマーは紙のサイズ剤としての使用のために周知である。1つの $\beta$ ラクトン環を含むAKDは典型的には2種の脂肪酸塩化物からつくられるアルキルケテンの二量化によって調製される。パルミチン酸／ステアリン酸から調製される、商業的に入手できるアルキルケテンダイマーサイズ剤は、例えばHercon<sup>(R)</sup> 及びAquapel<sup>(R)</sup> サイズ剤（いずれもデラウエア州ウイルミントンのハーキュリーズ・インコーポレーテッドから）を含む。AKDサイズ剤及びその使用は、例えば米国特許第4017431号に開示され、この開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。アルカリ条件下で製造された紙の使用は、米国特許第5766417号に記述され、この開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。

#### 【0040】

商業的に入手できるアルケニルケテンダイマーサイズ剤は、例えばPrecis<sup>(R)</sup> サイズ剤（デラウエア州ウイルミントンのハーキュリーズ・インコーポレーテッド）を含む。同様に、1より多い $\beta$ -ラクトン環を含むケテンマルチマーも紙サイズ剤として使用できる。モノー及びジカルボン酸の混合物から調製されるケテンマルチマーは、米国特許第5725731号、米国特許出願08/601113

及び08/996855号、及びPCT特許出願第96/12172号中に紙用サイズ剤として開示され、それぞれの開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。高速の加工及びリプログラフィー機中で使用するためのサイズ剤としてのアルキルケテンダイマー及びマルチマー混合物は欧州特許出願公開0629741 A1中に開示されている。この開示されたアルキルケテンマルチマーは、モル過剰のモノカルボン酸、典型的には脂肪酸、をジカルボン酸（いれれも25℃において固体）と反応させることによってつくられる。他のアルカリサイズ剤は、米国特許第5685815号に開示され、この開示は全体において参照によってここに組み込まれる。

#### 【0041】

典型的に酸性製紙条件下で製造された紙（酸性紙とよぶ）は通常、周知のロジン系サイズ剤（分散ロジンサイズ剤とよぶ）でサイズ処理され、これは非反応性のサイズ剤である。中性及びアルカリ製紙条件下で製造されたいくつかの紙は分散ロジンサイズ剤でサイズ処理できる。分散されたロジンサイズ剤は製紙産業における当業者に周知である。分散ロジンサイズ剤として有用なロジンは非強化ロジン、強化ロジン、増量ロジン、並びにロジンエステル、並びにこれらの混合物及びブレンドを含む。用語「ロジン」は、サイズ剤中で有用な全ての形態の分散ロジンを含めるためにここで使用される。適切なロジンサイズ剤は米国特許第3966654及び4263182号中に開示されるものを含み、それらの開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。強化ロジンは、ロジンと、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル基を含む酸性化合物との付加反応生成物を含む。強化ロジンの製造方法は、本技術における当業者に周知であり、そして例えば米国特許第2628918号及び2684300号、米国特許出願第09/046019号及びPCT特許出願第97/01274号に開示され、これらの開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。本発明の方法において使用できる他の適切なロジンはロジンエステルを含む。適切なロジンエステルの例は、米国特許第4540635号及び5201944号に開示されるものを含み、これらの開示は参照によってここに組み込まれる。ロジンサイズ剤は、もし望まれるのであれば、それらのための既知のエキステンダー、例えばワックス（特にパラ

フィンワックス及びミクロクリスタリンワックス)、石油炭化水素及びテルペン類から誘導されるものを含む炭化水素樹脂、その他のような既知のエキステンダーによって増量される。

#### 【0042】

紙用のサイズ剤として有用な疎水性酸無水物は、例えば米国特許第3582464号に開示されるものを含み、この開示は参照によって全体においてここに組み込まれる。他の適切な紙用サイズ剤は、疎水性有機イソシアネート、例えばアルキル化イソシアネート、アルキルカルバモイルクロライド、アルキル化メラミン、例えばステアリル化メラミン、及びスチレンアクリレートを含む。望まれるのであれば、紙サイズ剤の組合せも使用できる。

#### 【0043】

サイズ剤の分散物を形成する際に有用な塩は、水性媒質に可溶の二価金属塩を水性サイズ剤媒質中に典型的に使用される量で含む。適切な金属塩は好ましくは、約7～約9のpHを有する水性媒質中に可溶である。このpHはサイズプレス中で一般に使用される水性サイズ剤媒質のpHを含む。例示の金属塩は、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のハロゲン化物を含む。好ましい金属塩は二価のカチオン金属イオンの鉱酸または有機酸の塩である。適切な二価金属塩は、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、塩化バリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムを含む。カルシウム及びマグネシウムの塩化物が好ましい。紙サイズ剤の分散物を使用する際の二価の金属塩の使用は、米国特許出願第09/126643号に開示されており、参照によって既に組み込まれている。サイズ剤の分散物の調製方法、添加剤の適合性及び他の条件及び装置は、特別の用途のための適合性及び性能の要求の見地から、本技術の当業者の通常のプラクティスに従って選択できる。本技術の当業者に認識されるように、紙の製造を妨害し得る凝固及び／または沈殿を生じる混合物は一般に適切でない。

#### 【0044】

インクジェット印刷を改善するために、本技術において既知の添加剤の使用は本発明の範囲内である。分散物中に所望によって存在する添加剤は、ポリビニル

アルコール、ポリビニルピロリドン、及びポリエチレンイミンを含む。紙添加剤として慣用されるラテックスエマルジョンを含む表面処理添加剤も所望によって使用できる。サイズ組成物中の添加剤の量は、例えば約0.01～約3%であり、そして添加剤のタイプ及びサイズプレス処理中の紙によって採り上げられる溶液の量によって変化する。

#### 【0045】

本発明に従って、分散物は、本技術における当業者に既知の方法を使用して一般的に製造できる。しかし、本発明の疎水変性ポリマーを除く分散物の全ての成分が、疎水変性ポリマーが添加される前に組み合わされるのが好ましい。また。疎水変性ポリマーの溶液が調製され、そして次にその溶液が分散物の他の成分に添加されるのが好ましい。そのような溶液はどのような適切な水性媒質（例えば水または希釈塩化カルシウム溶液のような希水性塩溶液）中でもつくることのできる。溶液の、分散物の残りの組み合わせる成分への添加は、好ましくは攪拌によって達成される。

#### 【0046】

ここに開示されるサイズ剤を含む本発明のサイズ剤含有組成物は、セルロース繊維及びセルロース繊維を含む基体进行处理する際に有用である。サイズ剤を含むものを含む本発明の組成物が有用な基体は、紙、木材、木材チップ、厚紙、セルロース繊維を含む非織布帛、及びファイバーボードを含む加工セルロースを含む基体を含む。

#### 【0047】

本発明の組成物を含む紙サイズ組成物は、紙または他の基体の表面に、製紙技術において周知のいくつかの異なった慣用手段のいずれによっても施用することができる。代わりに、サイズ剤は内部サイズ剤として施用され、シート形成前にパルプスラリーに加えられる。表面サイズ処理において、サイズ組成物は一般に、処理される紙の両面に表面処理剤として施用されるが、望まれるのであれば、表面塗布は紙シートの唯一つの面になすこともできる。

#### 【0048】

施用の好ましい方法は、慣用の製紙方法における通常のメーカード（計量）ま

たはノンメータード（非計量）サイズプレスを使用する。この技術が使用されるときは、塗布温度は少なくとも約50℃であり、約80℃より高くなく、通常は約60℃であり、そしてサイズ剤を含む組成物はサイズプレスにおいて、またはその近傍で塗布される。しかし、本発明は紙または他の基体の、サイズプレスにおいて典型的に使用される温度におけるサイズプレス処理による処理に限定されない。これは、基体はまた、本技術における当業者に既知の他の方法によって該組成物で処理できるからである。

#### 【0049】

この記述に加えて、本発明の種々の修正は前述の説明から本技術における当業者に明らかである。そのような修正は特許請求の範囲内であることが意図される。

#### 【0050】

この文書内で参照または説明された各特許、特許出願及び公開の開示はその全体において参照によってここに組み込まれる。

#### 実施例

以下の実施例は単に本発明の例示であり、いかなる方法によっても本発明の範囲を限定するとみなすべきではない。これらの実施例及びその均等物は本開示及び特許請求の範囲に沿って本技術における当業者にさらに明らかとなる。

#### 【0051】

以下の実施例において使用される全ての百分率は他に注記しない限り重量による。

下記の実施例において、紙が試験される場合には、紙は実験室パドルサイズプレス及び適用される望まれる処理を通される。処理した紙を次に、直ちにドラムドライヤー上で乾燥させた。紙はインクジェット試験前に24時間コンディショニングされた。以下の全ての実施例において、インクジェット印刷が、ヒューレット・パッカーDeskJet 600Cインクジェットプリンタで実施された。印刷設定は、該プリンタと共に供給されるヒューレット・パッカーのソフトウェア内で「best」及び「plain paper」に設定した。紙の印刷特性は印刷後少なくとも1時間で測定した。光学的密度の読み値は、Cosar model 202 デンシトメータで行



った。印刷特性はベタ一色の領域、黒色のテキストプリント及び黄色上黒色及び黒色上黄色印刷領域でのテストパターンを使用して評価した。評価の方法は、ヒューレット・パッカード試験基準中に記述されている。良好、並及び不良の尺度で列挙されている等級は、良好、受容可及び受容不可のヒューレット・パッカード等級に基づいている。Hewlett Packard Paper Acceptance Criteria for HP Desk Jet 500C, 550C and 560C Printers, Hewlett-Packard Company, July 1, 1994. を参照されたい。

#### 【 0 0 5 2 】

いくつかの実施例において、紙のサイズ処理は、ハーキュリーズ・サイジング・テスト (H S T) によって測定された。このハーキュリーズ・サイジング・テストはサイズ処理性能を測定するための周知の試験であり、T A P P I 標準 T 5 3 0 中に説明されており、この開示は参照によってその全体においてここに組み込まれる。H S T 値が高いほど、良好なサイズ処理能力 (より少ない水浸透性) を示すとみなされる。

#### 【 0 0 5 3 】

澱粉溶液を、水中で澱粉を、約 9 5 °C で 3 0 ~ 6 0 分間煮て、次に p H を約 8 に調節した。実施例中に記した成分を澱粉内に混合した。混合物を攪拌し、そして p H を以下の実施例中に記したように調節した。澱粉混合物に材料を添加する約 1 0 分間内に、混合物を、上述のように調製した紙に塗布した。使用した紙の坪量は、全ての場合、通常のコピー紙の量程度、すなわち 7 5 g / m<sup>2</sup> であった。

#### 【 0 0 5 4 】

##### 実施例 1

Hercules Preci s 2000 サイズ剤 (P 2 0 0 0、2 6 % 固体) 4 6 . 2 g に、2 3 . 4 g の Dow Chemical からの Dow Flake 塩化カルシウム二水和物 (7 7 % 固体) を攪拌しながらゆっくりと加えた。疎水変性ヒドロキシエチルセルロースの 4 % 溶液を、ポリマーを水にゆっくりと加えて、2 時間攪拌することによって調製した。疎水変性ヒドロキシエチルセルロースは、3 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の粘度平均分子量、3 . 5 ~ 3 . 6 のヒドロキシエチル置換度、及び 1 . 6 重量

%のC16側鎖を有した。溶液を次に約1日間放置し、次に攪拌してさらにポリマーを溶液内へさらに混合した。

【0055】

塩化カルシウム／P2000混合物、疎水変性ヒドロキシエチルセルロース及び水を、表2に列挙した割合で、別々の4オンスのガラスジャー内で組み合わせた。各ジャー内の組合せ溶液の高さは53mmであった。溶液のジャーを32℃の浴中に4週間置いた。溶液を、4週間の間種々の時間において層化について視覚的に検査した。層化は、各ジャーの底での透明な領域の高さを測定することによって定量化した。結果を表3に示す。

【0056】

【表1】

【0057】

【表2】

表2  
実施例1において使用した溶液

試料	CaCl <sub>2</sub> /P2000 混合物 (g)	セルロースポリマー溶液 (g)	水 (g)
A	69.6	0	30.4
B	69.6	26.3	4.1
C	69.6	30.0	0.4

【0058】

【表3】

表3  
ジャーの底部の透明領域の高さによって示された層化

試料	7日	14日	21日	28日
A	<1	1	4	5
B	0	0	<1	<1
C	0	0	0	0

【0059】

この結果は、変性ヒドロキシエチルセルロースの添加が溶液の層化速度を遅延

させたことを示す。試料中の 1. 2 % ポリマー含量 (試料 C) において、32℃ で 4 週間後で本質的に層化はなかった。

#### 【0060】

##### 実施例 2 (比較例)

この実施例において、疎水変性されていないポリマーをサイズ剤の溶液に加えてそして層化を測定した。

#### 【0061】

30% 固体混合物 (18% の固体が CaCl<sub>2</sub> によるものであり、12% の固体が P2000 サイズ剤によるものである) に、表 4 に列挙した材料を実施例 1 の手順を使用して加えた。材料を加える形態及び添加量は表 4 に列挙した。各混合物 100 g の試料を 4 オンスのガラスジャー中に入れた。各ジャー内の試料の高さは 53 mm であった。ジャーを 32℃ の浴内に 4 週間置いた。試料の高さを、4 週間にわたって層化について視覚的に試験した。ジャーの底の透明な領域の高さを測定した層化の開始を決定した。結果を表 5 に記録する。

#### 【0062】

##### 【表 4】

表 4  
実施例 2 において使用した添加剤

試料	添加剤	添加剤の形態	最後混合物中の 添加剤%
2 A	—	—	0
2 B	CMHEC	1 % 溶液	0.025
2 C	HMHEC	1 % 溶液	0.125
2 D	HMHEC	1 % 溶液	0.50
2 E	PVA	3 % 溶液	0.50

#### 【0063】

CMHEC = ハーキュリーズ Inc. からの CMHEC 420H : カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、

HMHEC = ハーキュリーズ Inc. からの Natrosol Plus : ヒドロキシメチルヒドロキシエチルセルロース、

PVA=Air ProductsからのAirvol 540Sポリビニルアルコール。

【0064】

【表5】

表5 (実施例2)  
ジャーの底部の透明領域の高さによって示された層化

試料	32°C 浴中での指定日数後の層化 (mm)				
	5-7	11-13	19-21	28	43-48
2 A	0		3	6	9
2 B	2		17		
2 C		2	4	6	
2 D		2		6	
2 E	5				11

【0065】

この結果は、表4に挙げるポリマー添加剤はいずれも、有意に溶液の層化の開始を遅らせず、そしてCMHEC及びポリビニルアルコールを使用すると層化の増加が観察されたことを示す。

【0066】

### 実施例3

30000～50000の粘度平均分子量、3.5～3.6のヒドロキシエチル置換度、及び1.6重量%のC16側鎖を有するヒドロキシエチルセルロースの3%溶液を、ポリマーを水に攪拌しながらゆっくりと添加し、そして2時間攪拌することによって調製した。この溶液を約1日放置した。塩化カルシウム二水和物及び水を加えて実施例1の溶液を形成した。4つの別々の試料を、表6に規定した量でP2000サイズ剤を加えることによって調製した。試料をそれぞれ4オンスのガラスジャー内に入れた。各ジャー中の試料の高さは53mmであった。試料を32°Cの浴内に4週間置き、そして4週間の間の異なる時間で層化について視覚的に検査した。ジャーの底での透明な領域の高さを測定して層化を決定した。結果を表7に示す。

【0067】

【表6】

表6

試料	CaCl <sub>2</sub> (g)	ポリマー (g)	水 (g)	P2000 サイズ剤 (g)	最終 HMP 固形分%
A	23.9	0	30.0	46.2	0
B	23.9	16.7	13.3	46.2	0.5
C	23.9	23.3	6.7	46.2	0.7
D	23.9	30.0	0	46.2	0.9

【0068】

【表7】

表7

ジャーの底部の透明領域の高さによって示された層化

試料	浴中での指定日数後の層化			
	7日	14日	21日	28日
A	1-2	4	4	6
B	1	2	3	4
C	<1	2	3	3
D	0	<1	<1	3

【0069】

結果は、疎水変性セルロースポリマーの添加が層化を遅延させ、そして層化の量がポリマーの量を増やすと共に減じられることを示した。

## 実施例4

この実施例は、サイズ剤の20%固形分の分散物の層化に対して、疎水変性セルロースポリマーの量を増加することの影響を示す。

【0070】

ポリマーの3%溶液を実施例3のように調製した。溶液を約1日間放置した。塩化カルシウム二水和物及びP2000サイズ剤を表8に規定した量で加えた。得られた試料をそれぞれ4オンスのガラスジャー内に入れた。各ジャー中の試料の高さは53mmであった。試料を32℃の浴内に4週間置き、そして4週間の異なる時間で層化について視覚的に検査した。ジャーの底での透明な領域の

高さを測定した。結果を表9に示す。

【0071】

【表8】

表8  
実施例4において使用した溶液

試料	CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	HMP <sup>1</sup> 溶液 (g)	水 (g)	P2000	最終 HMP% <sup>2</sup>
A	15.9	0	53.3	30.8	0
B	15.9	11.1	42.2	30.8	0.33
C	15.9	20.0	33.3	30.8	0.60
D	15.9	44.4	8.9	30.8	1.33
E	15.9	53.3	0	30.8	1.60

<sup>1</sup>HMP=疎水変性ポリマー

<sup>2</sup>分散物の全重量に基づく、20%固形分分散物の重量%としてのポリマーの量

【0072】

【表9】

表9  
ジャーの底部の透明領域の高さによって示された層化

試料	7日	14日	21日	28日
A	1-2	4	4	6
B	2	4	4	5
C	<1	2	2	4
D	0	<1	<1	<1

【0073】

結果は、分散物中のポリマー量を増やすことが層化を遅延させることを示す。

実施例5

上述のように、そして米国特許出願第09/126643号に開示されるように、実施例1において調製した分散物を、紙を処理するために使用した。各分散物を、最終の乾燥状態の紙1トンあたり、2種の量の表面添加剤、3ポンド及び

5 ポンドの添加剤 (  $P2000 + CaCl_2 + HMP$  ) で処理した。表面添加剤の担体として澱粉を使用した。

【 0 0 7 4 】

サイズ性能を、米国特許出願第 0 9 / 1 2 6 6 4 3 号に説明されるものと同じ方法で、ハーキュリーズサイズテスト ( H S T ) で評価した。より高い H S T 値はより良好なサイズ処理 ( より少ない水浸透 ) を示す。

【 0 0 7 5 】

処理するベースシートはハーキュリーズ分散ロジンサイズ剤で内部的にサイズ処理された。得られたサイズ処理データを表 1 0 に列挙する。

【 0 0 7 6 】

【表 1 0】

**表 1 0**  
**酸性ベースシートの表面サイジングへのセルロースポリマーの効果**

試料 (実施例 1 の呼称)	HST (秒)
でん粉のみ	88
3 ポンド／トンの試料 A	78
5 ポンド／トンの試料 A	135
3 ポンド／トンの試料 B	76
5 ポンド／トンの試料 B	129
3 ポンド／トンの試料 C	188
5 ポンド／トンの試料 C	196

【 0 0 7 7 】

データは、1 % の疎水変性セルロースポリマーの添加は、酸性ベースシート上のサイズ処理に検出し得る効果を有しないことを示す。1. 2 % の疎水変性セルロースポリマー ( 試料 C ) の添加がサイズ性能を有意に改善した。

【 0 0 7 8 】

実施例 6

本実施例は、紙のサイズ効率及びインクジェット印刷品質への、疎水変性セルロースポリマーの影響を示す。

## 【0079】

実施例5で使用したのと同じ材料及び手順をこの実施例においても使用した。試料名称A、B及びCは、実施例1に説明した溶液を意味する。異なるベースシートを処理した。ベースシートをアルカリ性条件下でつくり、そしてこれは内部サイズ剤としてアルキルコハク酸無水物を含んでいた。サイズ及びインクジェットのデータを得た。

## 【0080】

印刷は、Hewlett Packard™ Desk Jet 660C プリンタで行った。印刷設定は、該プリンタと共に供給されるヒューレット・パッカードのソフトウェア内で「best」及び「plain paper」に設定した。紙の印刷特性は印刷後少なくとも1時間で測定した。光学的密度の読み値は、Cosar model 202 デンシトメータで行った。印刷特性はベタ一色の領域、黒色のテキストプリント及び黄色上黒色及び黒色上黄色印刷領域でのテストパターンを使用して評価した。評価の手順は、ヒューレット・パッカード試験基準中に記述されている。良好、並及び不良の尺度で列挙されている等級は、良好、受容可及び受容不可のヒューレット・パッカード等級に基づいている。Hewlett Packard Paper Acceptance Criteria for HP Desk Jet 500C, 550C and 560C Printers, Hewlett-Packard Company, July 1, 1994. を参照されたい。

## 【0081】

## 【表11】



表 1 1  
アルカリ性ベースシートの表面サイジングへのセルロースの効果

試料 (実施例 1 参照)	HST (秒)
でん粉のみ	4
3 ポンド／トンの試料 A	235
5 ポンド／トンの試料 A	321
3 ポンド／トンの試料 B	129
5 ポンド／トンの試料 B	238
3 ポンド／トンの試料 C	128
5 ポンド／トンの試料 C	167

【 0 0 8 2 】

【表 1 2】

表 1 2  
アルカリ性ベースシートの黒色インクジェット印刷への  
セルロースポリマーの影響

試料 (実施例 1 参照)	黒色 <u>OD</u>	黒色 <u>線のひろがり</u>	黒色 <u>端部の粗さ</u>
でん粉のみ	1.50	f-g*	f-g
3 ポンド／トンの試料 A	1.68	g	g
5 ポンド／トンの試料 A	1.69	g	g
3 ポンド／トンの試料 B	1.68	g	g
5 ポンド／トンの試料 B	1.69	g	g
3 ポンド／トンの試料 C	1.65	g	f-g
5 ポンド／トンの試料 C	1.67	g	g

\* f は並、g は良好な印刷品質

【 0 0 8 3 】

【表 1 3】

**表 1 3**  
**アルカリ性ベースシートの黒色／カラーインクジェット印刷への**  
**セルロースポリマーの影響**

試料 (実施例 1 参照)	黒色／黄色 <u>線のひろがり</u>	黒色／黄色 <u>端部の粗さ</u>
でん粉のみ	f	f
3 ポンド／トンの試料 A	g	f-g
5 ポンド／トンの試料 A	g	f-g
3 ポンド／トンの試料 B	f-g	f-g
5 ポンド／トンの試料 B	g	f-g
3 ポンド／トンの試料 C	g	f-g
5 ポンド／トンの試料 C	f-g	f

【 0 0 8 4 】

実施例 1 に示すように、疎水変性ポリマーの試料 C 中の量は、疎水変性ポリマーを含まない試料 B におけるものよりも大きく、試料 A は疎水変性ポリマーを含まなかった。表 1 1 の結果は、サイズ効率が疎水変性ポリマー含量が増加するにつれてわずかに減少し、この減少は 5 ポンド／トンの表面処理レベルにおいてさらに明らかであることを示す。従って、この結果は、一定の用途のための疎水変性ポリマーの適切な上限が、他の望ましい性質への影響に依存し得ることを示す。

【 0 0 8 5 】

この結果はまた、5 ポンド／トンの試料 C の黒色／黄色の端部の粗さの例外を除き、澱粉単独の使用と比較して表面処理がインクジェット印刷の品質を高めることを示す。

【 0 0 8 6 】

ここに記述されたものに加えて、本発明の種々の修正は、これまでの説明から本技術の当業者には明らかである。そのような修正も特許請求の範囲の範囲内にあると意図される。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		B. Fields Searched	
IPC 7 D21H17/20 D21H17/26 D21H21/16 //D21H23:26		Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D21H	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	EP 0 610 895 A (AIR PROD & CHEM) 17 August 1994 (1994-08-17)  page 2, line 47 - page 3, line 28 page 4, line 18 - line 19	1-6, 24, 25, 27, 28, 31, 35-40, 58-63, 81-84	
P, X	DATABASE WPI Section Ch. Week 199934 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1999-397602 XP002130290 A JP 02 920215 B (SEIKO KAGAKU KOGYO KK), 19 July 1999 (1999-07-19) abstract	1, 24-26, 29, 31, 58, 81, 82, 85-87	
-/-			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents:		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "B" document member of the same patent family	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (see specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
10 February 2000		24/02/2000	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Naeslund, P	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 99/25033

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 747 342 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 11 December 1996 (1996-12-11) page 30, line 50 - line 55 Coating Examples 1 to 16 table 2	1-6
P,X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 2000-007184 XP002130291 & JP 11 286889 A (ARAKAWA CHEM IND LTD), 19 October 1999 (1999-10-19) abstract	1,24,27, 29,31, 58,84-86
A	US 5 425 806 A (DOOLAN JOSEPH G ET AL) 20 June 1995 (1995-06-20) cited in the application abstract	7-10
A	US 4 228 277 A (LANDOLL LEO M) 14 October 1980 (1980-10-14) claim 1	1-20
A	GB 1 457 428 A (TENNECO CHEM) 1 December 1976 (1976-12-01) the whole document	1-84

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 1. International Application No.  
PCT/US 99/25033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0610895 A	17-08-1994	CA 2115106 A JP 7003696 A US 5484509 A NO 940397 A	13-08-1994 06-01-1995 16-01-1996 15-08-1994
JP 2920215 B	16-11-1999	JP 11315490 A	16-11-1999
EP 0747342 A	11-12-1996	JP 9048748 A JP 9048749 A JP 9052867 A JP 9059214 A JP 9067415 A JP 9157311 A DE 69603789 D DE 69603789 T JP 9052872 A US 5872287 A	18-02-1997 18-02-1997 25-02-1997 04-03-1997 11-03-1997 17-06-1997 23-09-1999 02-12-1999 25-02-1997 16-02-1999
JP 11286889 A	19-10-1999	NONE	
US 5425806 A	20-06-1995	AU 690238 B AU 2000795 A CA 2144101 A DE 69510725 D DE 69510725 T EP 0682094 A ES 2133700 T SE 9501641 A	23-04-1998 23-11-1995 13-11-1995 19-08-1999 02-12-1999 15-11-1995 16-09-1999 13-11-1995
US 4228277 A	14-10-1980	CA 1140541 A DE 3004161 A GB 2043646 A, B JP 1028041 B JP 1545246 C JP 55110103 A NL 8000786 A, B,	01-02-1983 21-08-1980 08-10-1980 31-05-1989 15-02-1990 25-08-1980 14-08-1980
GB 1457428 A	01-12-1976	AT 338095 B AT 527974 A BE 817130 A DE 2431808 A ES 427850 A ES 431017 A FI 197074 A FR 2235991 A IT 1016217 B NL 7408939 A NO 742404 A SE 7408648 A ZA 7403729 A	25-07-1977 15-11-1976 04-11-1974 23-01-1975 01-08-1976 16-01-1977 03-01-1975 31-01-1975 30-05-1977 06-01-1975 27-01-1975 03-01-1975 25-06-1975

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	タームコード (参考)
D 2 1 H	17/26	D 2 1 H	17/34
	17/34		17/62
	17/62		17/63
	17/63	B 4 1 J	3/04
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW		1 0 1 Y
Fターム (参考)	2C056 EA04 FC06		
	2H086 BA21 BA36 BA37		
	4L055 AG04 AG07 AG33 AG40 AG41		
	AG46 AG50 AH10 AH11 AH13		
	BD10 BE08 BE10 EA29 EA30		
	FA11 FA15 FA17 GA09		